



Année scolaire  
2016/2017

Classe de PCSI 7

# Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

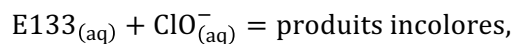
N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de trois problèmes indépendants. Une feuille de papier millimétré est jointe au sujet. Elle devra être utilisée pour tracer les graphes que l'on jugera nécessaires à la réponse à certaines questions.

## I) Suivi de la décomposition du bleu brillant par l'eau de javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse à base d'ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite, d'équation schématique :



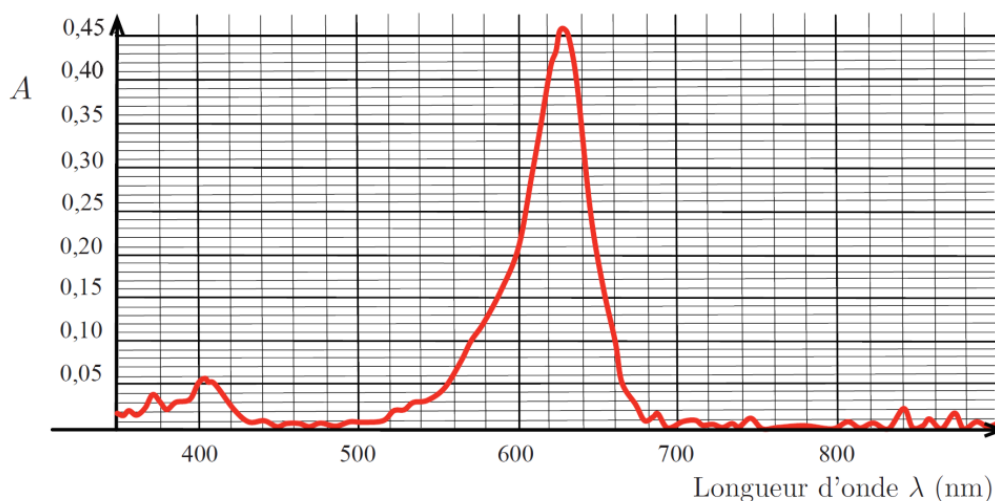
est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance  $A$  de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction  $v$  peut se mettre sous la forme :

$$v = k \times [\text{E133}]^\alpha \times [\text{ClO}^-]^\beta$$

où  $\alpha$  est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133),  $\beta$  l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et  $k$  la constante cinétique de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

### Document n° 1 - Spectre d'absorption du bleu brillant

La figure ci-dessous trace l'absorbance  $A$  du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  :



Spectre d'absorption du bleu brillant en solution aqueuse

## Document n° 2 - Préparation de la gamme de la solution étalon de bleu brillant

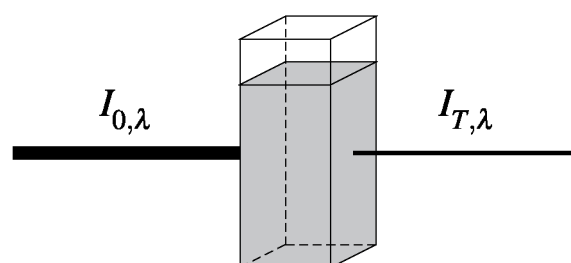
Une gamme étalon est réalisée : à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration molaire volumique connue  $c_0 = 4,72 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , des solutions filles sont préparées en utilisant une verrerie adaptée. On obtient alors une série de solutions de bleu brillant de concentrations  $c$  connues. L'absorbance  $A$  de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1,00 cm d'épaisseur à une longueur d'onde  $\lambda$  adaptée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

$A$	0	0,234	0,347	0,456	0,582
$c (10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1,89	2,83	3,78	4,72

TABLEAU – Absorbances et concentrations des solutions.

## Document n° 3 - Absorbance d'une solution

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.



Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité  $I_{0,\lambda}$ .  
Un faisceau transmis  $I_{T,\lambda}$  en émerge. La longueur de la cuve  $\ell$  traversée est de 1,00 cm.

## Suivi spectrophotométrique de la réaction

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) d'intensité incidente  $I_{0,\lambda}$  traverse une longueur de solution limpide (phénomène de diffusion négligeable) placée dans une cuve (figure). Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée  $I_{T,\lambda}$ .

- 1) Quelle longueur d'onde de travail  $\lambda$  faut-il choisir pour réaliser les mesures d'absorbance lors de la réalisation de la gamme de solutions étalon ? Quel lien existe-t-il entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution de bleu brillant ?
- 2) Définir l'absorbance  $A$  d'une solution.  
Avant de réaliser des mesures d'absorbance, il est nécessaire de réaliser le « blanc ». Expliquer la nécessité d'une telle opération.
- 3) Détailler le protocole expérimental à mettre en place pour préparer, à partir de la solution mère de bleu brillant, un volume  $V = 25,0 \text{ mL}$  d'une solution de bleu brillant de concentration molaire volumique  $c = 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- 4) Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les différents termes et leurs unités respectives. D'après le tableau de valeurs du document 3, cette loi est-elle vérifiée ? Si oui, donner la valeur du coefficient d'absorption molaire de bleu brillant à la longueur d'onde d'étude.
- 5) En quoi la spectrophotométrie est-elle une technique de choix pour le suivi de cette réaction ?

## Étude cinétique

À l'instant  $t = 0$  min, on place dans un becher de 50 mL un volume  $V_1 = 25,0$  mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique  $c_1 = 4,54 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> et un volume  $V_2 = 1,00$  mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire volumique  $c_2 = 1,33 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

- 6) Montrer que les conditions initiales utilisées vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133). Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?
- 7) Montrer alors que la vitesse de réaction  $v$  peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera  $k_{app}$  la constante apparente de vitesse.

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
$A$	0,582	0,275	0,138	0,069	0,034	0,009

TABLEAU – Absorbance  $A$  mesurée à divers instants  $t$

- 8) Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

où  $A$  et  $A_0$  représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant  $t$  et à l'instant initial  $t = 0$  min.  $k_{app}$  est la constante apparente de vitesse de la réaction.

- 9) Cette loi modèle est-elle suivie par les résultats expérimentaux ? Conclure quant à l'ordre et déterminer la valeur de  $k_{app}$  à 298 K.

Afin de déterminer l'ordre partiel  $\beta$ , supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire volumique  $c_3 = 6,65 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
$A$	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

TABLEAU – Absorbance  $A$  à différents instants  $t$

- 10) Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel  $\beta$  par rapport aux ions hypochlorite. *Il n'est pas obligatoire de tracer de graphe dans cette question.*
- 11) En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$  de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite.

## II) Formation de carbure de silicium par CVD

Le carbure de silicium, de formule SiC, a été découvert par Jöns Jacob Berzlius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. Les technologies actuelles permettent de réaliser des instruments constitués uniquement de SiC, que ce soient les miroirs, la structure ou les supports de détecteurs. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite.

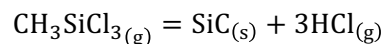
Par exemple, le télescope spatial infrarouge Herschel, lancé en 2009 et développé par l'agence spatiale européenne (ESA), opérationnel entre 2009 et 2013, emportait un miroir primaire de 3,5 m de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à une température de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$  et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux ;
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit :



La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à  $T_1 = 863 \text{ K}$  vaut  $K^\circ = 10$ .

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température  $T_1$ , dans laquelle on introduit une quantité  $n$  de MTS. On définit le taux de décomposition  $\alpha$  du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- 1) Exprimer le quotient réactionnel  $Q$  de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard  $p^\circ$ .
- 2) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de  $n$  et  $\alpha$ .  
En déduire les expressions des fractions molaires de chacun des deux gaz dans l'enceinte.
- 3) Calculer la valeur de  $\alpha_{eq}$  à l'équilibre.
- 4) Quel est l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur la valeur de  $\alpha_{eq}$  ? (pour répondre à cette question, expliquer comment varierait le quotient réactionnel  $Q$  si on augmentait la pression  $p$ , tous les autres paramètres restant identiques, et en déduire le sens prévisible d'évolution du système pour retrouver l'état d'équilibre)

On considère maintenant une enceinte vide, de volume constant, thermostatée à la température  $T_2 = 1200 \text{ K}$ , dans laquelle, à la date  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n$  de MTS. Pour cette température, la réaction de formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale. La figure ci-dessous représente l'évolution de la concentration de MTS dans l'enceinte, pour différentes quantités  $n$  introduites, au cours du temps.

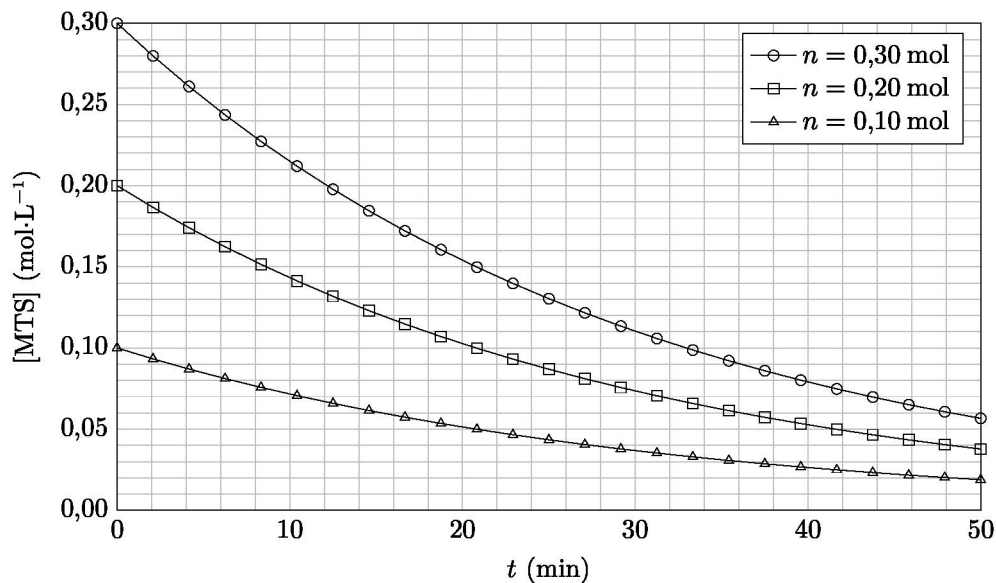


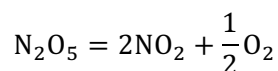
Figure Cinétique de décomposition du MTS

- 5) Commenter la phrase de l'énoncé : « la formation de carbure de silicium peut être considérée comme totale ».
- 6) Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{\frac{1}{2}}$  pour chacune de ces trois expériences. Que peut-on en déduire concernant l'ordre par rapport au MTS ?
- 7) On notera  $k$  la constante de vitesse de la réaction. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration en MTS ?
- 8) Établir l'expression de la concentration en MTS dans l'enceinte au cours du temps, en fonction de la concentration initiale  $[\text{MTS}]_0$ , du temps et de la constante de vitesse  $k$ .
- 9) Exprimer le temps de trois-quarts de réaction  $t_{\frac{3}{4}}$  en fonction de  $k$ .
- 10) Que vaut le rapport  $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$  ? Ceci est-il vérifié dans le cas présent ?
- 11) Une augmentation de la température de 100 K pour atteindre  $T_3 = 1300 \text{ K}$  entraîne une diminution du temps de demi-réaction d'un facteur 20. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

### III) Décomposition du pentaoxyde de diazote

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène :



Tous les gaz sont supposés parfaits. La constante des gaz parfaits vaut  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

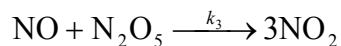
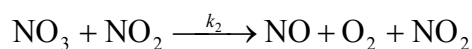
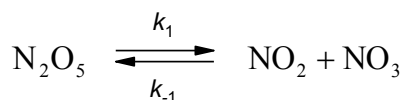
On note  $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$  la pression partielle de pentaoxyde d'azote, et  $P$  la pression totale dans l'enceinte.

- 1) Un suivi cinétique montre que le tracé du graphe portant  $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5})$  en fonction du temps conduit à des points globalement très bien alignés. De plus, à  $140^\circ\text{C}$ , on constate que 50% du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8,0 secondes.

En déduire :

- l'ordre cinétique de la réaction,
- la valeur de la constante cinétique  $k$ ,
- le temps au bout duquel, en partant d'une quantité deux fois moindre en  $\text{N}_2\text{O}_5$ , le même rendement de 50% est obtenu,
- la loi cinétique  $P = g(t)$  où  $P$  désigne la pression totale ; donner l'allure de la courbe correspondante.

- 2) On propose le mécanisme suivant :



a) Dans l'étape de constante cinétique  $k_2$ ,  $\text{NO}_2$  apparaît à gauche et à droite de l'équation : peut-on alors simplifier l'équation en retirant  $\text{NO}_2$  de part et d'autre ? Quel rôle joue  $\text{NO}_2$  dans cette étape ?

b) On indique que, dans les conditions de l'expérience,  $\text{NO}_3$  et  $\text{NO}$  sont des espèces instables, à courte durée de vie. En énonçant et appliquant une importante approximation de la cinétique chimique, en déduire deux relations d'égalité entre certaines vitesses du mécanisme.

c) Montrer que, quelle que soit l'espèce choisie pour **définir** la vitesse de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote, on obtient toujours la relation  $v = 2v_2$ .

d) Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé à la question 1). Exprimer la constante cinétique  $k$  en fonction de celles des différentes étapes du mécanisme.

NOM :

